

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-068073

(43)Date of publication of application : 03.03.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/26

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 10-241810

(71)Applicant : FUTABA CORP

(22)Date of filing : 27.08.1998

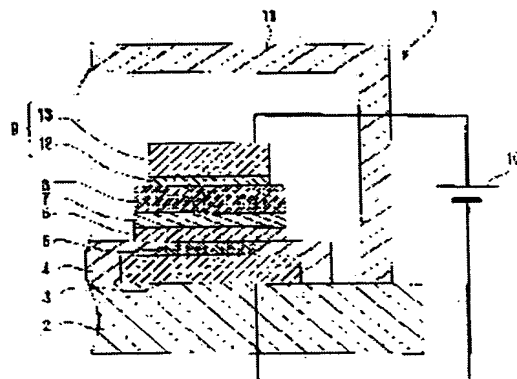
(72)Inventor : TSURUOKA YOSHIHISA
TAKAHASHI HISAMITSU

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To set ionization potential (I_p) of a positive electrode interfacial part making contact with a hole injection transporting layer at a required value, in the manufacture of a reverse-type organic EL element.

SOLUTION: A negative electrode 3, an insulating layer 4, an electron injection layer 5, an electron transporting layer 6, a light emitting layer 7 and a hole infection transport layer 8 are formed on a substrate 2. A positive electrode 9 of an ITO film is formed through sputtering method on the surface of the hole injection transport layer 8 in the atmosphere of Ar:O₂ mixture gas. An interfacial part 12 is formed under the condition that Ar:O₂=25 sccm:10 sccm, and a remaining portion 13 is formed under the condition of 25 sccm:1 sccm for the ratio. I_p of the interfacial part 12 becomes 6.0 eV, and resistance becomes 300 Ω . The I_p of the portion 13 is 4.5 eV, and resistance is 100 Ω . The sheet resistance of the positive electrode 9 as a whole is less than 100 Ω / (square) and the I_p is 5.5 eV. The resistance of the positive electrode 9 of ITO as a whole is small, and the I_p of the interface with the hole injection transporting layer 8 approximates that of the hole injection transport layer 8. Thus, a good hole-injecting characteristic is obtained, and higher luminance is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-68073

(P2000-68073A)

(43) 公開日 平成12年3月3日 (2000.3.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 5 B 33/26		H 0 5 B 33/26	Z 3 K 0 0 7
33/10		33/10	
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-241810

(22) 出願日 平成10年8月27日 (1998.8.27)

(71) 出願人 000201814

双葉電子工業株式会社

千葉県茂原市大芝629

(72) 発明者 鶴岡 誠久

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(72) 発明者 高橋 尚光

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(74) 代理人 100067323

弁理士 西村 教光 (外1名)

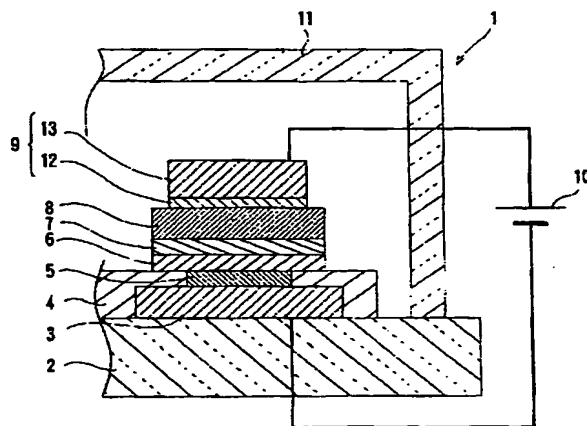
Fターム (参考) 3K007 AB03 CA01 CB01 CC00 DA01
DB03 EB00 FA01 FA03

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】リバースタイプの有機EL素子の製造において、正孔注入輸送層と接触する陽極界面部のイオン化ポテンシャルI₁を必要な値に設定する。

【解決手段】基板2の上に陰極3、絶縁層4、電子注入層5、電子輸送層6、発光層7、正孔注入輸送層8を形成する。Ar:O₂混合ガス雰囲気中正孔注入輸送層8の表面にITO膜の陽極9をスパッタ法で形成する。界面部12の成膜を、Ar:O₂=25sccm:10sccmの条件で行い、残りの部分13の成膜を、同じく25sccm:1sccmで行った。界面部12のI₁は6.0eV、抵抗は300Ωとなった。部分13のI₁は4.5eV、抵抗は100Ωとなった。陽極全体としてはシート抵抗が100Ω/□以下、I₁:5.5eVとなった。ITOの陽極9は、全体としての抵抗が小さく、かつ正孔注入輸送層8との界面のI₁が正孔注入輸送層8に近い。良好なホール注入特性が得られ、従来に比べて非常に高い輝度を得られた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、少なくとも陰極と、有機化合物からなる発光層と、有機化合物からなる正孔注入輸送層と、透光性の陽極とが順に積層されてなり、前記発光層の発光を前記陽極を通して観察する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記陽極の前記正孔注入輸送層との界面部が、所要のホール注入特性が達成されるように、前記正孔注入輸送層と実質的に同等のイオン化ポテンシャルを有しており、前記陽極の前記界面部以外の部分のイオン化ポテンシャルが前記界面部のイオン化ポテンシャルよりも小さいことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記界面部が、 O_2 分圧が相対的に高い O_2 とArの混合ガス中において形成されたインジウム酸化物からなり、前記陽極の前記界面部以外の部分が、 O_2 分圧が相対的に低い O_2 とArの混合ガス中において形成されたインジウム酸化物からなることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記界面部が、膜厚20nm以下の金属薄膜からなり、前記陽極の前記界面部以外の部分が、 O_2 分圧を所定の値以下とした O_2 とArの混合ガス中において形成されたインジウム酸化物からなることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記陽極の前記界面部のイオン化ポテンシャルが5.0～6.0eVである請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記陽極の前記界面部のシート抵抗よりも、前記陽極の前記界面部以外の部分のシート抵抗の方が相対的に低く、前記陽極の全体としてのシート抵抗が100Ω/□以下となっていることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 基板上に、少なくとも陰極と、有機化合物からなる発光層と、有機化合物からなる正孔注入層と、透光性の陽極とが順に積層されてなり、前記発光層の発光を前記陽極を通して観察する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、

前記正孔注入輸送層の上に、所要のホール注入特性が達成されるように、前記正孔注入輸送層と実質的に同等のイオン化ポテンシャルを有する界面部を形成し、前記界面部の上に、前記界面部のイオン化ポテンシャルよりも小さいイオン化ポテンシャルを有する層を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項7】 前記界面部を、 O_2 分圧が相対的に高い O_2 とArの混合ガス中においてインジウム酸化物から形成し、前記陽極の前記界面部以外の部分は、 O_2 分圧が相対的に低い O_2 とArの混合ガス中においてインジウム酸化物から形成したことを特徴とする請求項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項8】 前記界面部を、金属薄膜によって膜厚20nm以下に形成し、前記陽極の前記界面部以外の部分を、 O_2 分圧を所定の値以下とした O_2 とArの混合ガス中においてインジウム酸化物によって形成したことを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項9】 前記界面部のイオン化ポテンシャルが5.0～6.0eVである請求項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項10】 前記前記陽極の前記界面部以外の部分のシート抵抗が、100Ω/□以下である請求項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明導電膜の形成方法に特徴を有する有機エレクトロルミネッセンス素子と、その製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】図3に本発明者等が提案したリバースタイプ有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）の構成を示す。任意の基板100上にAl、Al：Li、Mg：Ag等の陰極101を形成する。その上に、発光領域を区画するパターンに形成された絶縁層102、有機化合物からなる発光層103、有機化合物からなる正孔注入輸送層104、そして正孔注入電極となるITO（インジウムと錫の複合酸化物）、IDIXO（インジウムと亜鉛の複合酸化物）等の透明な陽極105を順に積層して形成する。その後、水分を極力取り除いた N_2 、Air等で置換したガス中で基板上に透明な封止パネル106を接着して封止する。なお、ITO、IDIXO等の透明な陽極105は真空蒸着やスパッタリング法等で形成する。

【0003】発光層103の発光は、有機層と陽極105を通して透明な封止パネル106側から観察する。これは、従来タイプの有機EL素子のように、基板上に形成された透明な陽極を通して基板側から発光を観察するのは観察方向が反対である。このため前述した図3に示したような構造の有機EL素子をリバースタイプと称している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】正孔注入電極（陽極）としては、ITO電極を使用する場合が最も一般的である。そこでITOについて考えると、前述した従来の構成及び作製方法では、ITOと正孔注入層のIp（イオン化ポテンシャル）の差が大きく、正孔の注入特性が悪い。正孔の注入特性が悪くなると、電子との注入バランスが取れなくなるため、発光効率が低くなってしまふ。

【0005】前記有機EL素子において、正孔の注入特性を良くするためには、陽極のイオン化ポテンシャル

（Ip）と正孔注入輸送層を構成する材料（正孔注入材

料)の I_p が近いことが重要である。抵抗値及び透過率特性の優れた一般的なITOの I_p は、基板上に被着されたままの状態では、一般に4.5 eV以下となる。

【0006】このため、リバースタイプでない従来の一般的な有機EL素子では、透明な基板上にITO膜を形成した後、このITOの表面をUV-O₂、或いはO₂、プラズマ等で表面処理し、清浄にすると同時に正孔注入がしやすいように I_p を大きくする作業を行っていた。しかし、リバースタイプでは、基板上に有機層を積層形成した後、その上に連続してITOを成膜する。従って、UV処理等を行うと有機材料がダメージを受けて分解するなどの不都合が生じる。よって、このような表面処理を行うことができない。

【0007】このような事情により、正孔注入材料としては I_p の小さいものが望まれるが、現状では正孔移動度、Tg等の制約から、CuPcやスターバースト系材料が使用されている。これらの材料でも I_p は5.1~5.3 eVであり、表面処理してないITOの4.5 eVとは0.6 eV以上の障壁が生じてしまう。

【0008】このように、従来のリバースタイプの有機EL素子の構造と製法によれば、正孔注入輸送層と接触する陽極の I_p が適正でないために正孔の注入特性が悪く、電子との注入バランスが取れなくなるため発光効率が低いといった問題があった。

【0009】本発明は、正孔注入輸送層と接触する陽極のイオン化ポテンシャルを適正な値に設定したリバースタイプの有機エレクトロルミネッセンス素子と、そのような有機エレクトロルミネッセンス素子を製造する方法を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子(1)は、基板(2)上に、少なくとも陰極(3)と、有機化合物からなる発光層(7)と、有機化合物からなる正孔注入輸送層(8)と、透光性の陽極(9)とが順に積層されてなり、前記発光層の発光を前記陽極を通して観察するリバースタイプの有機エレクトロルミネッセンス素子である。そして、この有機エレクトロルミネッセンス素子は、前記陽極の前記正孔注入輸送層との界面部(12)が、所要のホール注入特性が達成されるように、前記正孔注入輸送層と実質的に同等のイオン化ポテンシャルを有しており、前記陽極の前記界面部以外の部分(13)のイオン化ポテンシャルが前記界面部のイオン化ポテンシャルよりも小さいことを特徴としている。

【0011】請求項2に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子(1)は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記界面部(12)が、O₂分圧が相対的に高いO₂とArの混合ガス中において形成されたインジウム酸化物からなり、前記陽極(9)の前記界面部以外の部分(13)が、O₂分圧が

相対的に低いO₂とArの混合ガス中において形成されたインジウム酸化物からなることを特徴としている。

【0012】請求項3に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子(1)は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記界面部(12)が、膜厚20 nm以下の金属薄膜からなり、前記陽極(9)の前記界面部以外の部分(13)が、O₂分圧を所定の値以下としたO₂とArの混合ガス中において形成されたインジウム酸化物からなることを特徴としている。

【0013】請求項4に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子(1)は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記陽極(9)の前記界面部(12)のイオン化ポテンシャルが5.0~6.0 eVであることを特徴としている。

【0014】請求項5に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子(1)は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記陽極(9)の前記界面部(12)のシート抵抗よりも、前記陽極の前記界面部以外の部分(13)のシート抵抗の方が相対的に低く、前記陽極の全体としてのシート抵抗が100 Ω/\square 以下となっていることを特徴としている。

【0015】請求項6に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子(1)の製造方法は、基板(2)上に、少なくとも陰極(3)と、有機化合物からなる発光層(7)と、有機化合物からなる正孔注入層(8)と、透光性の陽極(9)とが順に積層されてなり、前記発光層の発光を前記陽極を通して観察するリバースタイプの有機エレクトロルミネッセンス素子を製造する方法である。この製造方法は、前記正孔注入輸送層の上に、所要のホール注入特性が達成されるように、前記正孔注入輸送層と実質的に同等のイオン化ポテンシャルを有する界面部(12)を形成し、前記界面部の上に、前記界面部のイオン化ポテンシャルよりも小さいイオン化ポテンシャルを有する層(部分13)を形成することを特徴としている。

【0016】請求項7に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子(1)の製造方法は、請求項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記界面部(12)を、O₂分圧が相対的に高いO₂とArの混合ガス中においてインジウム酸化物から形成し、前記陽極(9)の前記界面部以外の部分(13)は、O₂分圧が相対的に低いO₂とArの混合ガス中においてインジウム酸化物から形成したことを特徴としている。

【0017】請求項8に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子(1)の製造方法は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記界面部(12)を、金属薄膜によって膜厚20 nm以下に形成し、前記陽極(9)の前記界面部以外の部分

10

20

30

40

50

(13)を、 O_2 分圧を所定の値以下とした O_2 とArの混合ガス中においてインジウム酸化物によって形成したことを特徴としている。

【0018】請求項9に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子(1)の製造方法は、請求項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記界面部(12)のイオン化ポテンシャルが5.0～6.0eVであることを特徴としている。

【0019】請求項10に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子(1)の製造方法は、請求項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記前記陽極(9)の前記界面部(12)以外の部分(13)のシート抵抗が $100\Omega/\square$ 以下であることを特徴としている。

【0020】

【発明の実施の形態】図1を参照して正孔注入特性を改善したリバースタイプの有機EL素子1の構造と製造方法を説明する。

【0021】1. よく洗浄したガラス製の基板2上に、陰極配線材料として、空気中でも安定な低抵抗の金属薄膜を成膜し、所望の表示バタンの陰極3と引き回しの配線バタンを同一平面上に形成する。バタンの形成方法はフォトリソグラフィ法、マスク蒸着法等、一般的な手法で形成できる。使用する金属薄膜は、Al、Ag、Ni、Cu等の比較的仕事関数の大きい難腐蝕性の金属材料が望ましい。

【0022】2. 実際に発光させる表示ボタン部以外の部分に、絶縁層4を形成する。絶縁層4は無機ガラス材料や、ふっ素系高分子材料を印刷・焼成・或いはマスク蒸着法等で形成できる。

【0023】3. その後、表面をプラズマ洗浄又はUVオゾン洗浄で清浄化し、真空槽に投入する。これ以降完全ドライプロセスとする。

【0024】4. 表示ボタン部分又は絶縁層4の上面全体に仕事関数の小さい金属材料(Li、Na、Mg、Ca等)単体、及びその化合物、或いはAl:Li、Mg:In、Mg:Ag等の合金の状態、マスク蒸着を行い電子注入層5とする。このとき電子注入層5は膜厚1～数千オングストロームとして表示部のみに選択的につける。又は、膜厚が薄い場合は横方向は絶縁されて表示部の電子注入のみに機能するので、絶縁層4の上面全体につけてもよい。

【0025】5. この電子注入層4上に、有機層である電子輸送層6、発光層7、正孔注入輸送層8の順に成膜し、さらにその上に正孔注入電極となる陽極9として、ITO或いはIDIXO等の透明電極を真空蒸着、或いはスパッタリング法で形成する。これらの透明電極は共通電極として機能すればよく、微細なパターンに形成する必要はない。駆動時、陽極9と陰極3の間には直流電源10によって直流電圧が印加される。発光層7の発光

は、絶縁層4のマスク越しに透明な封止パネル11の外側から観察される。

【0026】さて、前述した従来の問題点は、上記リバースタイプの有機EL素子1において、正孔注入輸送層8と接触する陽極9のIpが適正でないために正孔の注入特性が悪く、電子との注入バランスが取れなくなるため発光効率が低いことであった。

【0027】そこで、本例においては、この問題を解決する方法として、正孔注入輸送層8を形成した後、その上にITOを成膜する際に、そのITOの界面部12(厚さ20nm以下)のみIpを大きくし、正孔注入を容易にした。以下、その具体的な構造・方法について第1の例を説明する。

【0028】ITOは、主にArと O_2 の混合ガス中でスパッタ法により形成するが、 O_2 分圧を適当に変化させることによって、ITO膜のIpを制御できることがわかった。 O_2 分圧を大きくすると膜の抵抗、Ipともに大きくなり、逆に小さくすると抵抗、Ipともに小さくなる。陽極配線としてのITO膜の抵抗は小さくなければならないが、正孔注入輸送層8との界面部12のIpは5.0～6.0eVに制御する必要がある。酸素分圧を小さくすると抵抗は低くなるがIpは4.5eV以下となり、正孔注入輸送層8との障壁が大きくなった。そこで厚さ数nm(20nm以下)の界面部12を成膜する時のみ、適当な酸素分圧とすることで、界面部12のIpを正孔注入輸送層8のIpに近い値に制御した。界面部12以外の部分13のIpは正孔注入輸送層8のIpよりも低いが、素子全体としては良好な正孔注入特性を得た。

【0029】Arと O_2 の混合ガス中における O_2 分圧の変化を用いた陽極のIp制御方法は、IDIXOでも同様な結果を示す。

【0030】図2は、前述した方法でITOの陽極を形成した本例の有機EL素子1における印加電圧と発光輝度の関係を示すグラフであり、従来例と比較して示してある。このグラフから、本例のように陽極9の正孔注入輸送層8との界面部12が、正孔注入輸送層8と同等のイオン化ポテンシャルを有していると、発光効率は従来比2倍以上に改善され、それが無い従来の有機EL素子に比べて非常に高い輝度が得られることがわかる。

【0031】正孔注入輸送層8との界面部12のIpを直接測ることはできないため、ガラス基板上にITOを形成した場合の成膜条件によるシート抵抗とIpの変化に関するデータを下に示す。

【0032】以下に良好な結果が得られた成膜条件を具体的に示す。

RFスパッタ法のRFパワー: 1.0W/cm²

Ar: O_2 = 25 sccm: 1 sccm、膜厚: 100 nm、シート抵抗: $100\Omega/\square$ 以下、Ip: 4.5 eV

Ar:O₂ = 25 sccm:10 sccm、膜厚:100 nm、シート抵抗:300 Ω/□以下、I_p:6.0 eV

【0033】そこで、厚さ100 nmのITO膜を形成するにあたり、最初の95 nmをAr:O₂ = 25 sccm:1 sccmの条件で行い、残りの5 nmの層の成膜を、Ar:O₂ = 25 sccm:10 sccmで行った。その結果、全体としてはシート抵抗:100 Ω/□以下、I_p:5.5 eVのITO膜が得られた。

【0034】このように、本例の前述した方法によれば、シート抵抗が低く、かつ正孔注入輸送層8と接触する界面部12のI_pが5.0~6.0 eVに制御された陽極9が得られる。

【0035】本例の成膜方法はスパッタ法であったが、この他、真空蒸着、電子ビーム蒸着でも成膜条件を変化させることによって界面部12のI_pを制御できる。

【0036】次に、前記リバースタイプの有機EL素子1の製造において、正孔注入輸送層8の上にITOを成膜する際に、そのITOの界面部12（厚さ20 nm以下）のみI_pを大きくする他の構造・方法について説明する。

【0037】前記正孔注入輸送層8の上に、ITO以外の5.0 eV以上の仕事関数を持つ物質、例えばSiC、Se、Au、Pt等の薄膜を20 nm以下の膜厚で付け、界面部12とする。この界面部12の上にITO膜による部分13を形成する。この構造・製法によっても、前述したO₂分圧制御による第1の方法と同様の効果を得ることができる。

【0038】

【発明の効果】本発明では、リバースタイプの有機EL素子において、正孔注入輸送層と接する陽極の界面部に*

*については正孔注入輸送層と同等のイオン化ポテンシャルとし、それ以外の層についてはイオン化ポテンシャルは小さいが抵抗も小さい状態にした。このため、本発明によれば次のような効果が得られる。

【0039】1. リバースタイプの有機EL素子1において、ITO、IDIXO等の透明電極の表面（正孔注入輸送層との界面部）のI_pを、膜のシート抵抗を大きくすることなく、5.0~6.0 eVに改質することができる。

【0040】2. これによって、正孔注入輸送層とのI_pの違いによる障壁を小さくでき、正孔の注入がスムーズになる。

【0041】3. 結果として、発光効率が向上し、素子の消費電力が小さくなる。

【0042】4. さらに発熱も少なくなるので、寿命特性の改善も期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の断面図である。

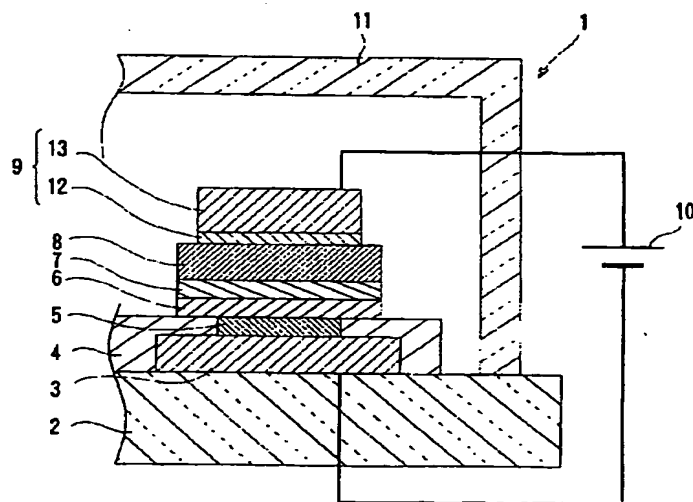
【図2】本発明の実施の形態における効果を示すグラフを表示した図である。

【図3】従来の有機EL素子の断面図である。

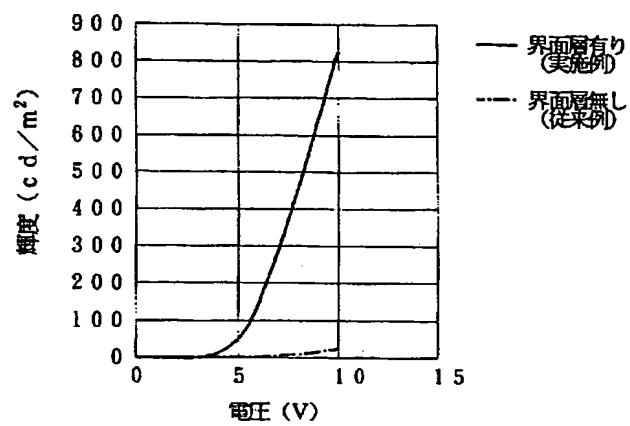
【符号の説明】

- 1 有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）
- 2 基板2
- 3 陰極
- 7 発光層
- 8 正孔注入輸送層
- 9 陽極
- 12 界面部

【図1】



【図2】



【図3】

